

0-798148

На правах рукописи

АЛФЕРОВ Кирилл Александрович

**ТРОЙНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА
С ЭТИЛЕНОМ И ДРУГИМИ ОЛЕФИНАМИ
В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



Черноголовка – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем химической физики Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат химических наук,
Чуканова Ольга Михайловна

Официальные оппоненты: **Пономаренко Анатолий Тихонович**
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук,
г. Москва, главный научный сотрудник

Клейнер Владимир Илларионович
кандидат химических наук, старший научный сотрудник,
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт
нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской
академии наук, г. Москва, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное Государственное бюджетное учреждение
науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского
отделения РАН, г. Новосибирск

Защита состоится «5» декабря 2012 г. в 10.00 на заседании диссертационного совета
Д 002.082.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте проблем химической физики Российской академии наук по адресу: 142432,
Московская область, г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, д. 1., корпус общего
назначения Института проблем химической физики РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем химической
физики РАН.

Автореферат разослан «29» октября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



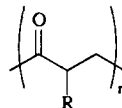
Джабисв Таймураз Савельевич



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Интерес к реакциям чередующейся сополимеризации монооксида углерода (СО) с олефинами обусловлен практически неограниченной сырьевой базой и низкой стоимостью СО, уникальным набором свойств получаемых продуктов из-за присутствия в полимерной цепи карбонильных групп, чередующихся со звеньями, образованными при внедрении олефинов, и возможностью получения широкой гаммы других полимеров путем функционализации СО-групп.



После открытия в 80-х годах XX в. эффективных палладиевых катализаторов сополимеризации СО с олефинами был установлен механизм этих реакций и проведено большое количество исследований для изучения влияния состава каталитической системы на скорость процессов двойной сополимеризации СО с различными сомономерами (α -олефины и циклические олефины, виныларены, линейные и циклические диены и др.).

Реакции тройной сополимеризации (терполимеризации) с участием СО и двух различных олефинов недостаточно изучены, несмотря на то, что такие процессы позволяют синтезировать поликетоны с широким диапазоном свойств. Данные немногочисленных работ, посвященных исследованию реакций терполимеризации, трудно сопоставлять из-за различий в условиях проведения процессов и составе лигандного окружения в применяемых комплексах.

Получение поликетонов проводят, как правило, при использовании полярных сред (CH_3OH , CH_2Cl_2 , ТГФ и др.) на гомогенных катализаторах. Сомомеры имеют низкую растворимость в этих средах, что может являться одной из причин относительно небольших скоростей реакций. Для увеличения скорости процессов применяют высокие давления (до 12 МПа) и температуры (до 120 °С).

Таким образом, несмотря на прогресс в области синтеза поликетонов, остаются актуальными следующие проблемы:

- увеличение скорости сополимеризации СО с олефинами;
- исследование процессов тройной сополимеризации СО с двумя различными олефинами;
- сравнительный анализ способности различных олефинов внедряться в полимерную цепь тройного сополимера при проведении реакции в одинаковых условиях.

Цель работы: разработать эффективный метод синтеза терполимеров СО с этиленом и рядом других сомономеров в слабополярных углеводородных средах в присутствии нанесенных катализаторов и провести сравнение особенностей протекания реакций при изменении природы третьего сомономера, условий терполимеризации, а также выявить взаимосвязь между условиями синтеза, составом продуктов и их свойствами.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать методику синтеза тройных сополимеров СО с этиленом и другими сомономерами в слабополярных углеводородных средах с применением нанесенных палладиевых катализаторов.

2. Исследовать кинетику процессов терполимеризации при изменении природы третьего сомономера, условий проведения реакции (среды, соотношения мономеров, температуры).

3. Провести реакции тройной сополимеризации СО с этиленом и рядом α -олефинов (пропилен, бутен-1, гексен-1, октен-1), а также стиролом и рядом циклических сомономеров (норборнен, 5-винил-2-норборнен, дициклопентадиен) в одинаковых условиях с целью сопоставления данных по выходу полимеров, скоростям реакций и количеству звеньев третьего сомономера в терполимере при изменении природы этого сомономера.

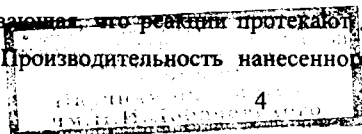
4. На основании анализа изменения состава, молекулярных масс терполимеров при варьировании условий реакции установить взаимосвязь между условиями процесса тройной сополимеризации и характеристиками синтезированных продуктов.

5. Исследовать изменение термических и физико-механических свойств тройных сополимеров СО с этиленом и другими олефинами (пропиленом, бутен-1, стиролом) при изменении их состава и молекулярных масс с целью выявления взаимосвязи между характеристиками терполимеров и их свойствами.

Научная новизна работы

1. Разработан новый метод синтеза тройных сополимеров монооксида углерода с этиленом и другими сомономерами в слабополярных углеводородных средах в присутствии нанесенных палладиевых катализаторов.

2. Исследована кинетика процессов тройной сополимеризации в новых условиях, показывающая, что реакции протекают длительное время в стационарном режиме. Производительность нанесенного катализатора сравнима с



производительностью аналогичных гомогенных каталитических систем, а в ряде случаев превосходит ее.

3. Впервые проведено систематическое сравнительное исследование способности третьего сомономера встраиваться в полимерную цепь в ходе терполимеризации СО/этилен/третий сомономер при изменении природы последнего в одинаковых условиях синтеза при одинаковых мольных отношениях третьего сомономера к этилену. Получены ряды по изменению выхода продуктов, скоростей реакций, содержания звеньев третьего сомономера в полимерной цепи для мономеров из группы α -олефинов (пропилен, бутен-1, гексен-1, октен-1), а также стирола и циклических олефинов (норборнен, 5-винил-2-норборнен, дициклопентадиен).

4. Исследовано влияние условий синтеза (состав смеси сомономеров, температура реакции, среда) на состав и свойства тройных сополимеров. Показана взаимосвязь условия синтеза \rightarrow состав \rightarrow свойства.

Практическая значимость работы

Разработан новый эффективный метод синтеза тройных сополимеров моноксида углерода с этиленом и другими олефинами. Определены условия получения терполимеров с различным составом, молекулярными массами, термическими и физико-механическими свойствами. Полученные результаты могут иметь важное практическое значение с точки зрения разработки жидкофазного промышленного процесса для синтеза чередующихся поликетонов с заданными характеристиками в присутствии нанесенных катализаторов.

Автор выносит на защиту

- экспериментальные результаты исследований влияния условий тройной сополимеризации СО/этилен/третий сомономер (соотношение сомономеров в системе, температура, среда; третий сомономер: пропилен, бутен-1, гексен-1, октен-1, стирол, норборнен, 5-винил-2-норборнен, дициклопентадиен) на скорость терполимеризации, выход, состав и характеристики терполимеров.

- экспериментальные результаты исследований зависимости термических и деформационных свойств тройных сополимеров СО с этиленом и α -олефинами (α -олефины: пропилен, бутен-1) от их состава.

- анализ закономерностей, полученных в ходе выполненных экспериментов.

Личный вклад автора

Вклад автора в диссертационную работу состоит в непосредственном участии в постановке цели и задач исследования, проведении экспериментов по изучению реакций СО с различными сомономерами, анализе спектров для характеристики состава продуктов и результатов определения свойств последних, систематизации полученных результатов, формулировании выводов диссертации и ее оформлении. Интерпретация и обсуждение результатов были выполнены совместно с к.х.н. Чукановой О.М. ЯМР-спектры зарегистрированы к.х.н. Черняком А.В. и Смирновым М.А., ИК-спектры – к.х.н. Басаковым С.А., к.х.н. Малковым Г.В. Интерпретация ЯМР-спектров выполнена совместно с к.х.н. Черняком А.В. и Смирновым М.А. Кривые молекулярно-массового распределения и значения молекулярных масс получены к.х.н. Перепеличиной Е.О., температуры стеклования – к.х.н. Бубновой М.Л., температуры плавления – д.х.н. Беловым Г.П., кривые растяжения и значения механических характеристик образцов – к.ф.-м.н. Лесничей В.А. Нанесенные катализаторы синтезированы к.х.н. Чукановой О.М.

Апробация работы

Материалы диссертации были доложены в форме устных или стендовых докладов на российских и международных конференциях: II Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 17-21 мая 2010 г.), пятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры 2010» (Москва, 21-25 июня 2010 г.), 6-ая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 18-21 октября 2010 г.), Всероссийская научная конференция с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 18-22 апреля 2011 г.), IV международная конференция-школа по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2011» (Казань, 30 мая - 4 июня 2011 г.), Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики» (Черноголовка, 21-23 июня 2011 г.), Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (Москва, 3-7 октября 2011 г.), Юбилейная научная конференция «Химическая физика вчера, сегодня, завтра» (Москва, 12-14 октября 2011 г.), II Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 23-27 апреля 2012 г.), Всероссийская научная конференция

«Современные проблемы и инновационные перспективы развития химии высокомолекулярных соединений» (Уфа, 31 мая - 2 июня 2012 г.).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах, 1 статья в сборнике научных статей и 12 тезисов докладов на конференциях.

Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 148 страницах и включает введение, пять глав, заключение, выводы и список использованной литературы (205 ссылок). Диссертация содержит 52 рисунка, 41 таблицу.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИПХФ РАН, тема «Комплексные исследования процессов образования и модифицирования линейных и разветвленных олигомеров и полимеров на основе непредельных мономеров», № гос. регистрации 01201055317.

Автор выражает благодарность к.х.н. О.М. Чукановой, д.х.н. Г.П. Белову, сотрудникам отдела полимеров и композиционных материалов ИПХФ РАН и Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 11-03-00119) за помощь и финансовую поддержку при выполнении работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснованы выбор и актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, показаны ее научная новизна и практическая значимость.

Глава 1 – литературный обзор – содержит общую характеристику реакций чередующейся сополимеризации СО с олефинами в присутствии комплексов палладия. Проведен анализ работ, в которых представлены особенности протекания реакций двойной и тройной сополимеризации СО с рядом сомономеров (α -олефинами, виниларенами, циклическими олефинами и диенами). Описаны результаты исследований механизма чередующейся сополимеризации СО с олефинами. В последней части Главы 1 кратко рассмотрены свойства сополимеров СО с различными олефинами и области их применения. В завершении главы сделан вывод об актуальности исследования процессов чередующейся сополимеризации СО с непредельными соединениями.

В **Главе 2** – экспериментальной части – приводится описание использованных мономеров, растворителей, других реагентов. Представлены методики измерения соотношения мономеров, проведения реакций двойной и тройной сополимеризации, анализа состава (^{13}C , ^1H ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия), определения параметров молекулярно-массового распределения (гель-проникающая хроматография), температур плавления и стеклования (дифференциальная сканирующая калориметрия) синтезированных продуктов. Описана методика подготовки образцов терполимеров и проведения испытаний на растяжение.

В **главе 3** представлены результаты исследования процессов двойной и тройной сополимеризации СО с этиленом (Е) и рядом высших олефинов (пропиленом (Prор), бутеном-1 (But), гексеном-1 (Hex), октеном-1 (Oc)) в новых условиях: в среде толуола и гептана на нанесенных палладиевых катализаторах. С целью проведения сравнительного анализа данных по удельному выходу терполимеров, содержанию звеньев высших олефинов в продуктах при изменении природы высшего олефина все реакции проводились в стандартных условиях, которые определялись на начальном этапе исследования.

Первая часть главы посвящена **определению стандартных условий** синтеза терполимеров, что включало определение содержания палладия в нанесенных катализаторах ([Pd]) и количества протонных агентов в системе, обеспечивающих наибольший удельный выход продукта. Для сравнения полученных данных с литературными синтез терполимеров проводился с использованием нанесенного катализатора, содержащего широко используемый в области сополимеризации СО с олефинами комплекс палладия $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{TsO})_2]$ (dppp – 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан, TsO – *n*-толуолсульфонат). Методики синтеза нанесенных катализаторов, применения их для процессов сополимеризации этилена с СО разработаны ранее в лаборатории каталитических превращений олефинов ИПХФ РАН и описаны в работах сотрудников лаборатории. В этой части работы был использован катализатор **НК1**: $[\text{Pd}(\text{dppp})(\text{TsO})_2]/\text{носитель}$ (носитель – сополимер СО с этиленом с размером удельной поверхности $10\text{ м}^2/\text{г}$). Содержание Pd в **НК1** изменялось в диапазоне $(0,5\text{--}3,0) \cdot 10^{-4}$ моль/ $\text{г}_{\text{НК}}$. Сополимеризация СО с этиленом в присутствии **НК1** в среде гептана и толуола при $90\text{ }^\circ\text{C}$ и 4 МПа протекает с увеличением скорости реакции при повышении [Pd] от $0,5 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ моль/ $\text{г}_{\text{НК}}$, при больших значениях содержания Pd скорость реакции не изменялась (рис. 1). Поэтому в работе применялись нанесен-

ные катализаторы, для которых $[Pd] = (2,0-2,5) \cdot 10^{-4}$ моль/г_{НК}, что обеспечивало наибольшее и постоянное значение удельного выхода продукта.

Формирование интермедиатов, активных в сополимеризации, и полимерных молекул протекает под действием протонных агентов, таких как метанол, вода, протонные кислоты. В работе представлены данные, показывающие, что максимальный удельный выход сополимера СО с этиленом достигается при введении в систему (5-7) % объемн. метанола и (0,3-0,7) % объемн. Н₂О в присутствии небольших добавок *n*-толуолсульфокислоты (TsOH/Pd = 4-10). Сравнимое значение максимального удельного выхода сополимера получено при добавлении (3-4) % объемн. НСООН и (0,3-0,7) % объемн. Н₂О. Данные о совместном влиянии метанола и воды или муравьиной кислоты и воды на выход сополимера СО с этиленом представлены впервые. Необходимость присутствия в каталитической системе небольшого количества различных протонных агентов и кислот объясняется как образованием при их действии активных интермедиатов палладия, так и участием протонных агентов в реакциях обрыва полимерной цепи и образовании концевых групп полимера.

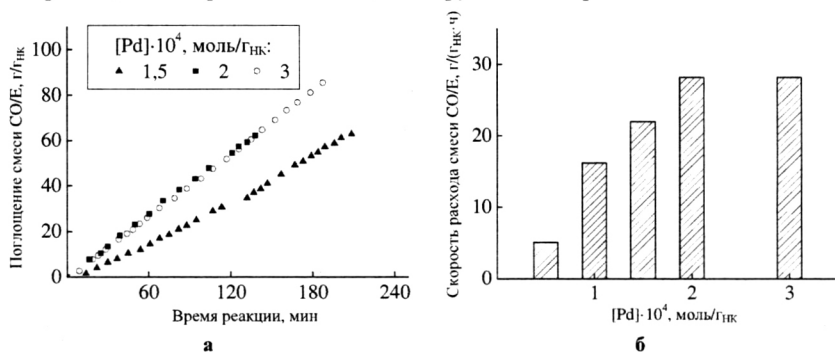


Рис. 1. Зависимости удельной массы поглощенной смеси СО/Е от времени (а) и удельной скорости расхода смеси СО/Е от содержания палладия в НК1 (б) в сополимеризации СО с этиленом в присутствии НК1 с разным содержанием палладия. Условия реакций: гептан (79 % объемн.), толуол (14 % объемн.), СН₃ОН (7 % объемн.), TsOH/Pd = 4, T = 90 °С, P_{общ} = 4 МПа

В найденных стандартных условиях (протонные агенты (% объемн.): СН₃ОН (7,1), Н₂О (0,7), TsOH (TsOH/Pd = 4) или НСООН (4,4), Н₂О (0,4); P_{общ} = 4 МПа; $[Pd] = (2,0-2,5) \cdot 10^{-4}$ моль/г_{НК}), – проведен синтез терполимеров СО с этиленом и высшими олефинами. Было исследовано изменение удельного вы-

хода и состава продуктов при варьировании мольного отношения высшего олефина к этилену в системе с целью сравнения способности разных α -олефинов встраиваться в полимерную цепь. Изменение природы α -олефина приводит к значительному изменению наблюдаемых экспериментальных закономерностей.

Для терполимеризации **СО/этилен/пропилен** при температурах 60-90 °С наблюдалось уменьшение удельного выхода продукта при увеличении мольного отношения пропилена к этилену ($n_{\text{Проп}}$), при температурах ниже 50 °С различия были менее существенны (рис. 2а). С повышением $n_{\text{Проп}}$ растет содержание пропиленовых звеньев в терполимере¹ ($N_{\text{Проп}}$), оно достигает 0,72 при $n_{\text{Проп}} = 16$ (рис. 2б). Кинетика процесса была довольно стабильной, при синтезе продукта с $N_{\text{Проп}} > 0.3$ реакция протекала до 6 ч с небольшим изменением скорости.

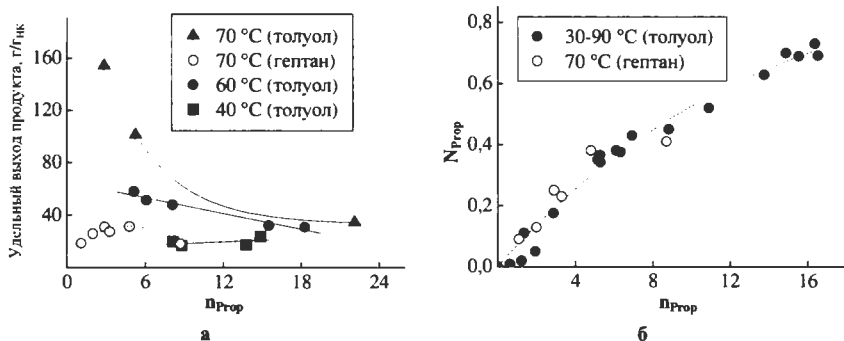


Рис. 2. Зависимости удельного выхода (а) и состава (б) терполимера СО с этиленом и пропиленом от мольного отношения олефинов в системе для реакций в среде гептана или толуола. Время реакций 3 ч

Применение разных углеводородных сред для процесса терполимеризации сопровождается изменением выхода терполимера. При замене гептана на толуол имело место снижение удельного выхода продукта (рис. 2а), что обусловлено, по-видимому, уменьшением растворимости мономеров в жидкой фазе при использовании гептана в качестве среды. Однако значения $N_{\text{Проп}}$ были близки для продуктов, полученных в разных средах при одинаковых $n_{\text{Проп}}$ (рис. 2б), что может свидетельствовать о сохранении постоянным мольного отношения растворенных мономеров.

¹ Под мольной долей звеньев сомономера здесь, как и в других работах по синтезу поликетонов, подразумевается мольная доля структур, которые состоят из фрагмента, образовавшегося после внедрения данного сомономера в полимерную цепь, и карбонильной группы. Например, для пропиленовых звеньев имеется в виду доля структур $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$.

Иные закономерности наблюдались в случае терполимеризации **СО/этилен/бутен-1**. С увеличением мольного отношения бутена-1 к этилену (n_{But}) несколько увеличивался выход терполимера при проведении реакции как в среде толуола, так и в среде гептана (рис. 3а).

Увеличение мольного отношения олефинов сопровождается ростом мольной доли бутеновых звеньев в продукте (N_{But}) аналогично тому, как это наблюдалось для реакции СО/этилен/пропилен (рис. 3б). В отличие процесса с участием пропилена, в среде гептана при одинаковых значениях n_{But} был получен терполимер с пониженным содержанием бутеновых звеньев по сравнению с продуктом, синтезированным в среде толуола (рис. 3б). Изучение кинетики терполимеризации СО/этилен/бутен-1 показало, что скорость реакции мало меняется в течение 3 ч при $n_{\text{But}} > 3$ и $T = 70^\circ\text{C}$.

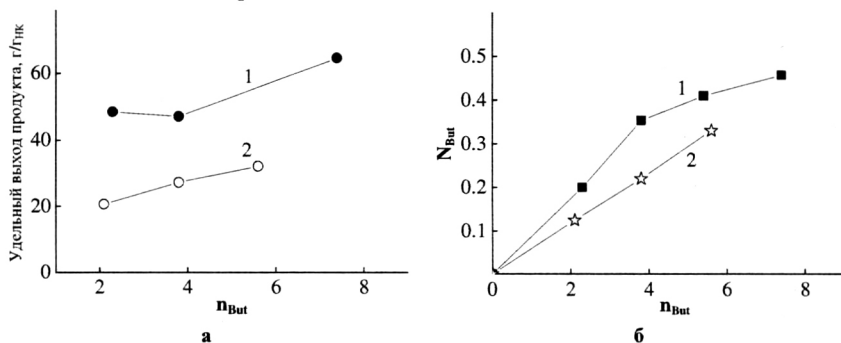


Рис. 3. Зависимости удельного выхода (а) и состава (б) терполимера СО с этиленом и бутеном-1 от мольного отношения олефинов в системе для реакций в среде толуола (1) и гептана (2). $T = 70^\circ\text{C}$, время реакций 3 ч

В терполимеризации с участием **гексена-1** имело место значительное уменьшение выхода продукта при введении небольших количеств гексена-1 в систему (рис. 4а). Одновременно с этим наблюдалось ограниченное внедрение α -олефина в полимерную цепь: мольная доля гексеновых звеньев (N_{Hex}) не превышала 0,05-0,06 (рис. 4б).

Наблюдаемый эффект снижения удельного выхода терполимера усиливается при использовании **октена-1** в качестве третьего сомономера (СМ) (рис. 4). Скорость реакций терполимеризации СО/этилен/гексен-1 уменьшалась со временем, что также отличает этот процесс от реакций с участием пропилена или бутена-1, которые длительное время протекали в стационарном режиме.

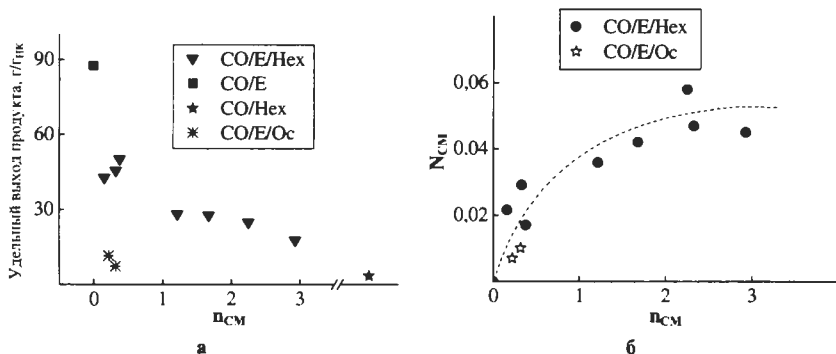


Рис. 4. Зависимости удельного выхода (а) и состава (б) продуктов различных реакций от мольного отношения олефинов в системе. Толуол, $T = 90^\circ C$, время реакций 2 ч

В заключительной части главы проведен сравнительный анализ данных, полученных при исследовании тройной сополимеризации СО с этиленом и высшими олефинами. Показано, что удельный выход терполимеров изменяется с температурой реакции, соотношением олефинов, при замене среды для проведения процессов. Наблюдался следующий ряд по изменению удельного выхода терполимеров, синтезированных в среде толуола, при изменении природы высшего олефина: пропилен > бутен-1 > гексен-1 > октен-1.

С другой стороны, состав терполимеров определяется в основном мольным отношением высшего олефина к этилену в системе, при одинаковых значениях последнего содержание звеньев высшего олефина в терполимерах, полученных в среде толуола, изменяется в ряду сомономеров: бутен-1 \approx пропилен > гексен-1 > октен-1.

Молекулярные массы терполимеров изменялись с температурой синтеза. Таким образом, найдены условия реакций, позволяющие проводить целенаправленный синтез терполимеров необходимого состава и молекулярных масс.

В работе для сравнения полученных результатов с литературными данными представлены значения выхода терполимеров, рассчитанные в разных единицах: выход в расчете на 1 г нанесенного катализатора за час, Y , г/(г_{НК}·ч), выход в расчете на 1 г Pd за час, A , кг/(г_{Рд}·ч), суммарное мольное количество вступивших в реакцию олефинов в расчете на 1 моль Pd за час, TOF , ч⁻¹ (табл. 1).

Анализ полученных результатов показывает, что терполимеризация СО с этиленом и высшими олефинами в среде толуола или гептана в присутствии нанесенного катализатора протекает с выходом, сравнимым или превышающим

выход на гомогенных каталитических системах, в управляемом режиме с образованием терполимеров с мольной долей звеньев высшего олефина до 0,7, среднечисленной молекулярной массой до 30000.

Таблица 1. Выход терполимеров в реакциях с участием различных α -олефинов (среда - толуол)

№	СМ	T, °C	$\eta_{\text{см}}$	$N_{\text{см}}$	$Y, \text{ г}/(\text{г}_{\text{НК}} \cdot \text{ч})$	$A, \text{ кг}/(\text{г}_{\text{Pd}} \cdot \text{ч})$	TOF, ч^{-1}	$M_n (M_n/M_w)$
1	Пропилен	90	6,3	0,38	52	1,96	3390	1420 (2,9)
2	Пропилен	70	5,3	0,34	34	1,27	2220	2400
3	Пропилен	55	15,5	0,69	11	0,46	740	13200 (1,9)
4	Пропилен	40	14,9	0,70	8	0,30	480	30700 (2,0)
5	Бутен-1	90	4,7	0,44	22	0,92	1440	1500
6	Бутен-1	70	3,8	0,35	16	0,70	1130	4400
7	Бутен-1	50	4,8	0,21	7	0,32	540	10000
8	Гексен-1	90	0,2	0,02	21	0,80	1490	-
9	Гексен-1	90	2,2	0,06	12	0,51	910	-
10	Октен-1	90	0,3	0,01	4	0,15	280	-

Глава 4 посвящена описанию синтеза двойных и тройных сополимеров СО с этиленом и стиролом (St) или циклическими сомономерами (норборне-ном, 5-винил-2-норборненом, дициклопентадиеном) в углеводородных средах в присутствии нанесенных палладиевых катализаторов. Сополимеризацию СО со стиролом или циклическими сомономерами на гомогенных каталитических системах проводят с использованием комплексов Pd с азотсодержащими бидентатными лигандами, так как соединения с фосфорсодержащими лигандами менее активны в этих процессах. Комплексы с азотсодержащими лигандами характеризуются меньшей стабильностью, поэтому синтез сополимеров осуществляют при температурах ниже 80 °С, давлениях менее 4 МПа в присутствии окислителей, например, *n*-бензохинона (BQ). Наличие окислителя в системе необходимо для предотвращения дезактивации палладиевых катализаторов.

В этой части работы был использован нанесенный катализатор, содержащий комплекс палладия с 2,2'-бипиридином (bipy), $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{TsO})_2]/\text{носитель}$ (НК2; носитель – сополимер СО с этиленом с размером удельной поверхности 10 м²/г). Содержание палладия в НК2 составляло $(2,3\text{--}2,4) \cdot 10^{-4}$ моль/г_{НК}. Другие условия синтеза определены на начальном этапе исследования.

В первой части главы представлены данные о влиянии **условий проведения терполимеризации** СО/этилен/стирол на удельный выход поликетона. Показано, что зависимости удельного выхода продукта от температуры, давления, количества ВQ имеют экстремальный характер. Максимальный выход был получен при $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, давлении смеси СО с этиленом 3 МПа, при мольных отношениях ВQ/Pd = (75-85). Эти данные находятся в согласии с представленными в литературе результатами, полученными при исследовании реакций сополимеризации СО/стирол и СО/этилен/стирол с применением гомогенных каталитических систем. Экстремальный характер зависимостей объясняют низкой стабильностью активных промежуточных комплексов палладия с азотными лигандами в условиях высоких давлений и температур. Далее синтез проводили в найденных стандартных условиях: $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{общ}} = 3\text{ МПа}$, ВQ/Pd = (75-85), 5% объемн. метанола в качестве протонного агента. В случае использования **НК2** удельный выход продуктов уменьшался при добавлении небольших количеств протонных кислот в отличие от изученных ранее процессов в присутствии **НК1**, поэтому далее терполимеризацию проводили только с введением метанола в качестве протонного агента.

Закономерности тройной сополимеризации **СО с этиленом и стиролом** значительно отличались от полученных ранее для реакций СО с этиленом и vyšшими олефинами. Наблюдался экстремальный характер зависимости удельного выхода продукта от мольного отношения стирола к этилену (n_{St}) (рис. 5а).

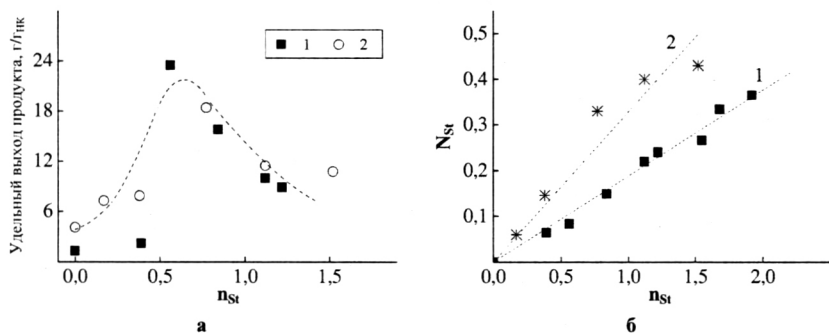


Рис. 5. Зависимости удельного выхода (а) и состава (б) терполимера СО с этиленом и стиролом от мольного отношения стирола к этилену в системе для реакций в среде толуола (1) и гептана (2). Время реакций 3 ч

Сополимеризация СО с этиленом протекала с очень низкой скоростью. Последняя увеличивалась при введении стирола, и максимальный удельный выход продукта получен при добавлении 10 мл стирола в систему (концентрация стирола в жидкой фазе 1,45 моль/л). В отличие от терполимеризации с участием высших олефинов, в данном случае близкие значения удельного выхода терполимера получены в разных средах (толуол или гептан). С другой стороны, в среде гептана синтезированы продукты с более высоким содержанием стирольных звеньев (рис. 5б). Терполимеризация протекала в течение 3 часов без изменения скорости, далее скорость реакции медленно уменьшалась, что связано, по-видимому, с дезактивацией катализатора.

Для сравнения выхода терполимера на нанесенном катализаторе и гомогенной каталитической системе проведен синтез терполимера на комплексе $[Pd(bipy)(TsO)_2]$, сформированном *in situ* в метаноле, при прочих равных условиях: $P_{общ} = 3$ МПа, $T = 70$ °С, $BQ/Pd = 82$, $[St]_{нач} = 1,45$ моль/л, время реакции 3 ч (табл. 2, №7). Данные по выходу продукта в разных единицах, его составу, молекулярным массам для ряда опытов представлены в табл. 2.

Таблица 2. Выход тройных сополимеров СО с этиленом и стиролом

№	Среда	n_{St}	N_{St}	Y , г/(г _{НК} ·ч)	A , кг/(г _{Рд} ·ч)	TOF, ч ⁻¹	M_n
1	Толуол	0,56	0,08	7,8	0,32	550	12800
2	Толуол	1,12	0,22	3,3	0,14	200	13100
3	Толуол	1,22	0,24	3,0	0,12	170	-
4	Гептан	0,77	0,33	6,1	0,24	320	-
5	Гептан	1,12	0,40	3,8	0,16	190	10400
6	Гептан	1,52	0,43	3,6	0,15	180	7100
7	Метанол	0,74	0,21	-	0,09	140	-

Выход терполимера на нанесенном катализаторе **НК2** при проведении реакции в среде толуола или гептана превышает выход, полученный на гомогенной системе. Увеличение выхода продукта при использовании углеводородных сред связано, по-видимому, с лучшей растворимостью мономеров в этих средах по сравнению с метанолом.

Особенности протекания реакции полностью изменяются при замене стирола на олефины циклического ряда. При проведении тройной сополимеризации СО с этиленом и циклическими олефинами не наблюдалось внедрения

этилена в полимерную цепь. В присутствии этилена в реакционной среде образовывался только двойной соолигомер СО с циклическим сомономером. Анализ твердофазного спектра ЯМР ^{13}C показал, что в твердом состоянии соолигомеры СО с циклическими соединениями имели полиспирокетальную структуру (рис. 6а), в отличие от поликетонных структур (рис. 6б), полученных в реакциях, описанных в предыдущей части работы.

При растворении наблюдался частичный переход спирокетальной формы в кетонную. Для разных соолигомеров доля последней была различной. Причиной того, что этилен не внедрялся в полимерную цепь, может быть формирование продуктов в виде полиспирокетальных структур.



Рис. 6. Структуры соолигомеров СО с циклическими олефинами

Удельный выход соолигомеров СО с 5-винил-2-норборненом или норборненом сопоставим с удельным выходом, полученным в терполимеризации СО с этиленом и стиролом, выход соолигомера СО с дициклопентадиеном ниже (табл. 3). В присутствии этилена выход продуктов несколько увеличивался, одновременно уменьшалась молекулярная масса. По-видимому, этилен принимает участие в обрыве полимерных цепей, что и приводит к некоторому росту выхода продуктов.

Таблица 3. Соолигомеризация СО с циклическими сомономерами

№	СМ	Количество СМ, ммоль	Y, г/(г _{НК} ·ч)	A, кг/(г _{Рd} ·ч)	TOF, ч ⁻¹	M _n (M _w /M _n)
1	5-винил-2-норборнен	70	9,1	0,36	260	1490 (1,3)
2	5-винил-2-норборнен *	70	12,1	0,48	345	1120 (1,3)
5	норборнен	85	9,5	0,39	340	1050 (1,2)
6	норборнен *	85	9,8	0,40	350	-
7	дициклопентадиен	110	0,1	0,004	3	-
8	дициклопентадиен *	110	1,0	0,04	26	1800 (3,2)

Время реакций 3 ч. * Реакция проведена в присутствии этилена (140-190 ммоль)

Представленные в работе данные показывают, насколько значительно изменяются особенности протекания реакций сополимеризации, тройной сопо-

лимеризации СО с этиленом и другим сомономером при изменении природы последнего. Сравнивая стирол и циклические олефины, можно сделать вывод, что последние активнее встраиваются в полимерную цепь, чем стирол и успешно конкурируют с этиленом, который не внедряется в полимер в их присутствии.

Глава 5 посвящена изучению свойств **тройных сополимеров**, исследованию влияния состава и молекулярных масс терполимеров на их термические и механические характеристики. Были изучены образцы: а) терполимеры СО с этиленом и пропиленом, $N_{\text{Проп}} = (0,01-0,70)$, $M_n = (1400-35000)$; б) терполимеры СО с этиленом и бутеном-1, $N_{\text{Бут}} = (0,13-0,46)$, $M_n = (1500-12800)$; в) терполимеры СО с этиленом и стиролом, $N_{\text{Ст}} = (0,08-0,33)$, $M_n = (12800-13300)$. С увеличением содержания пропиленовых, бутеновых или стирольных звеньев в терполимере улучшается их растворимость в органических растворителях. При содержании звеньев третьего мономера более 0,2 терполимеры растворялись в хлористом метиле, более 0,3 – в тетрагидрофуране.

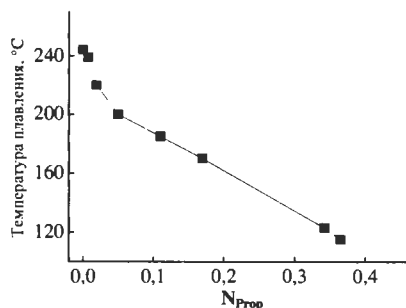


Рис. 7. Зависимость температуры плавления терполимера СО с этиленом и пропиленом от содержания пропиленовых звеньев

Изменение термических характеристик при изменении состава продуктов изучали, измеряя температуры плавления и стеклования образцов. Температура плавления терполимера СО с этиленом и пропиленом изменялась в широком диапазоне от 239 до 115 °C с увеличением $N_{\text{Проп}}$ от 0,01 до 0,37 (рис. 7).

Температуры стеклования ($T_{\text{ст}}$) продуктов изменялись как при изменении их состава, так и молекулярных масс (табл. 4). Для терполимеров СО с этиленом и пропиленом или бутеном-1 при мольной доле α -олефиновых звеньев более 0,3 температуры стеклования лежали в области отрицательных значений. Наименьшие значения температур стеклования получены для низкомолекулярных образцов тройных сополимеров СО с этиленом и пропиленом или бутеном-1. Для терполимеров СО с этиленом и стиролом температуры стеклования находятся в области 30-38 °C при изменении $N_{\text{Ст}}$ от 0,08 до 0,33.

Введение значительных количеств звеньев третьего сомономера в полимерную цепь сопровождается не только изменением температур плавления и

Таблица 4. Температуры стеклования терполимеров

№	СМ	N _{СМ}	M _n · 10 ⁻³	T _{ст} , °C
1	Пропилен	0,38	1,4	-26
2		0,43	3,4	-10
3		0,65	6,7	-11
4		0,69	18,4	-2
5	Бутен-1	0,44	1,5	-21
6		0,46	4,7	-7
7		0,30	8,8	-4
8	Стирол	0,08	12,8	30
9		0,24	13,0	38
10		0,33	13,0	31

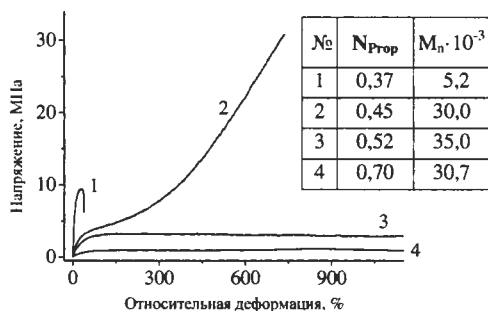


Рис. 8. Кривые растяжения терполимеров СО с этиленом и пропиленом разного состава. Скорость деформации 100 мм/мин

с этиленом и пропиленом или бутеном-1 в основном определяются их составом, и увеличение содержания звеньев третьего сомономер в полимере сопровождается уменьшением значений модуля Юнга (Е) (табл. 5).

С другой стороны, на значение напряжения и максимального удлинения при разрыве оказывают влияние два фактора: как состав продукта, так и его молекулярная масса. Увеличение последней приводит к росту относительного удлинения при разрыве. При повышении доли звеньев высшего олефина в полимере снижается разрывное напряжение и возрастает относительное удлинение при разрыве. Образцы тройных сополимеров СО/этилен/стирол при проведении испытаний при температуре 20-25 °C имели стеклообразные свойства и характе-

стеклования терполимеров, улучшением их растворимости в органических растворителях, но также и изменением механических характеристик материалов. Для исследования влияния содержания звеньев третьего сомомера на физико-механические свойства продуктов были получены кривые деформации терполимеров при растяжении.

Увеличение содержания пропиленовых звеньев в тройном сополимере СО с этиленом и пропиленом от 0,37 до 0,70 сопровождается изменением свойств материала от жесткого с ярко выраженным пределом текучести, характерным для кристаллических полимеров (рис. 8, кривая 1), до эластичного (рис. 8, кривая 2) и наконец, пластичного (рис. 8, кривые 3 и 4). Прочностные характеристики тройных сополимеров СО

ризовались высокими значениями модуля Юнга и небольшими значениями относительного удлинения при разрыве ($\epsilon_{\text{разр}}$) (табл. 5, № 7). В этом случае напряжение при разрыве достигало 60 МПа.

Таблица 5. Механические характеристики тройных сополимеров

№	СМ	N_{CM}	$M_n \cdot 10^{-3}$	Е, МПа	$\epsilon_{\text{разр}}, \%$	$\sigma_{\text{разр}}, \text{МПа}$
1	Пропилен	0,37	5,2	150	40	6
2	Пропилен	0,45	30,0	18	720	28
3	Пропилен	0,70	30,7	3	2000	0,5
4	Бутен-1	0,13	9,7	1000	5,5	30
5	Бутен-1	0,22	10,6	300	7,1	11
6	Бутен-1	0,33	8,9	70	26	4
7	Стирол	0,15	13,3	2800	42	60

Условия испытаний: комнатная температура, скорость деформации 15 мм/мин

В **заключении** проведено обобщение полученных данных. Отмечено, что весь комплекс полученных результатов свидетельствует о наличии взаимосвязи между свойствами тройных сополимеров, их составом, молекулярными массами и условиями их синтеза. Проведено сопоставление экспериментальных зависимостей по выходу и составу терполимеров при изменении соотношения олефинов. В условиях одинаковых соотношений третий сомономер/этилен при проведении реакций в среде толуола содержание звеньев третьего сомономера в терполимере изменяется в ряду: стирол > бутен-1 \approx пропилен > гексен-1. Октен-1 практически не внедряется в полимерную цепь в тех же условиях, а олефины с напряженными циклами (5-винил-2-норборнен, норборнен, дициклопентадиен) наиболее эффективно вступают в реакцию сополимеризации с СО, что приводит к отсутствию этиленовых звеньев в терполимере.

ВЫВОДЫ

1. Синтез тройных сополимеров СО с этиленом и другими олефинами впервые проведен в слабополярных углеводородных средах (гептане, толуоле) в присутствии нанесенных палладиевых катализаторов и протонных агентов. Выход терполимеров в новых условиях сопоставим с выходом на аналогичных гомогенных каталитических системах или превышает его.

2. Впервые выполнен сравнительный анализ особенностей процессов тройной сополимеризации СО/этилен/третий сомономер (третий сомономер: пропилен, бутен-1, гексен-1, октен-1, стирол) при изменении природы третьего

сомономера в одинаковых условиях. Сопоставлены закономерности реакций, полученные для разных сомономеров. Показано, что состав терполимеров определяется начальным мольным отношением третьего сомономера к этилену, а содержание звеньев третьего сомономера в полимерной цепи изменяется в ряду: стирол > бутен-1 \gg пропилен > гексен-1 > октен-1.

3. Показано, что в присутствии циклических олефинов (циклический олефин: норборнен, 5-винил-2-норборнен, дидициклопентадиен) этилен не встраивается в полимерную цепь из-за эффективного образования сополимера СО с циклическими олефинами в виде полиспирокетальных структур.

4. Найден условия получения тройных сополимеров с различным составом и молекулярными массами, выявлена взаимосвязь между характеристиками терполимеров и их термическими и механическими свойствами. Температура стеклования терполимеров СО с этиленом и пропиленом или бутеном-1 лежит в области отрицательных значений при содержании звеньев высшего олефина более 0,30. Температура плавления терполимера СО с этиленом и пропиленом изменяется от 239 °С до 115 °С по мере увеличения содержания пропиленовых звеньев от 0,01 до 0,37. Получены терполимеры с различными физико-механическими свойствами: жесткие, эластичные или пластичные. Модуль Юнга синтезированных терполимеров изменяется в диапазоне (0,003-1,000) ГПа, относительное удлинение и напряжение при разрыве – от 5 до 2000 %, от 0,5 до 30 МПа соответственно.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Chukanova O.M., Alpherov K.A., Belov G.P. Ethylene and carbon monoxide copolymerization catalyzed by supported palladium catalyst // Journal of molecular catalysis A: Chemical. 2010. V. 325. № 1-2. P. 60-64.

2. Алферов К.А., Чуканова О.М., Белов Г.П. Влияние протонных агентов на каталитическую активность нанесенных палладиевых катализаторов в реакции сополимеризации этилена с монооксидом углерода // Известия Академии наук. Серия химическая. 2011. Т. 60. № 9. С. 1825-1828.

3. Чуканова О.М., Алферов К.А., Черняк А.В., Перепелицина Е.О., Белов Г.П. Синтез поли(монооксид углерода-со-этилен-со-пропилен) на нанесенных палладиевых катализаторах // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2012. Т. 54. № 2. С. 314-319.

4. Чуканова О.М., Алферов К.А., Белов Г.П. Синтез поли(монооксид углерода-*co*-этилен-*co*-гексен) на нанесенных палладиевых катализаторах // Высокмолекулярные соединения. Серия Б. 2012. Т. 54. № 3. С. 479-482.

5. Chukanova O.M., Alpherov K.A., Shul'ga Y.M., Chernyak A.V., Van K.V., Belov G.P. The application of supported palladium catalysts in *co*- and terpolymerization reactions of carbon monoxide and olefins // Palladium: Compounds, Production and Applications. New York: Nova Science Publishers, 2011. P. 269-283.

6. Чуканова О.М., Алферов К.А., Белов Г.П. Поликетоны. Перспективы применения нанесенных катализаторов в их синтезе // Техническая химия. От теории к практике: сб. ст. II Международной конф. Пермь: Институт технической химии УрО РАН, 2010. Т. 3. С. 495-499.

7. Чуканова О.М., Алферов К.А., Белов Г.П. Терполимеризация СО с олефинами на палладиевых катализаторах // Полимеры 2010: программа и сб. тез. пленарных, устных и приглашенных докл. пятой Всероссийской Каргинской конф. М.: МГУ, 2010. С. 121.

8. Алферов К.А., Чуканова О.М., Белов Г.П. Особенности кинетики сополимеризации этилена с монооксидом углерода на гомогенном и нанесенном палладиевом катализаторе [электронный ресурс] // Полимеры 2010: материалы пятой Всероссийской Каргинской конф. М.: МГУ, 2010. URL: <http://kargin.msu.ru/disk.zip> (25.08.2012)

9. Алферов К.А., Чуканова О.М., Белов Г.П. Синтез и свойства тройных сополимеров монооксида углерода с олефинами // Современные проблемы науки о полимерах: программа и тез. докл. 6-ой Санкт-Петербургской конф. молодых ученых. СПб.: Институт высокомолекулярных соединений РАН. 2010. С. 76.

10. Алферов К.А., Чуканова О.М., Белов Г.П. Функции протонных агентов в сополимеризации СО с этиленом на нанесенном палладиевом комплексе // Успехи синтеза и комплексообразования: тез. докл. Всероссийской науч. конф. с международным участием. М.: РУДН, 2011. С. 343.

11. Чуканова О.М., Алферов К.А., Белов Г.П. Синтез низкомолекулярных поликетонов // Олигомеры-2011: сб. трудов IV Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров. Казань: КГТУ, 2011. Т. 2. С. 64.

12. Алферов К.А., Чуканова О.М., Белов Г.П. Чередующиеся сополимеры СО с олефинами. Синтез и свойства // Успехи химической физики: сб. тез. докл. Всероссийской молодежной конф. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2011. С. 92.
13. Алферов К.А., Чуканова О.М., Белов Г.П. Кинетические особенности чередующейся сополимеризации СО с олефинами // Роскатализ: сб. тез. докл. Российского конгресса по катализу. Новосибирск: ИК СО РАН, 2011. Т. 2. С. 15.
14. Чуканова О.М., Алферов К.А., Белов Г.П. Каталитический синтез сополимеров монооксида углерода с олефинами // Роскатализ: сб. тез. докл. Российского конгресса по катализу. Новосибирск: ИК СО РАН, 2011. Т. 2. С. 305.
15. Алферов К.А., Чуканова О.М., Белов Г.П. Тройная сополимеризация СО/этилен/стирол на нанесенном палладиевом комплексе // Химическая физика вчера, сегодня, завтра: материалы юбилейной науч. конф. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2011. С. 47.
16. Алферов К.А., Чуканова О.М., Белов Г.П. Особенности тройной сополимеризации монооксида углерода с 1-олефинами на нанесенных палладиевых катализаторах // Успехи синтеза и комплексообразования: тез. докл. II Всероссийской науч. конф. (с международным участием). М.: РУДН, 2012. Ч. 2. С. 122.
17. Чуканова О.М., Алферов К.А., Белов Г.П. Синтез поликетонов – новых полимерных материалов // Современные проблемы и инновационные перспективы развития химии высокомолекулярных соединений: тез. докл. Всероссийской науч. конф. Уфа: АН РБ, Гилем, 2012. С. 156.

Подписано в печать 26.10.2012г.

Усл.п.л. – 1.5
Заказ №11212
Тираж: 140экз.

Копицентр «Чертеж.ру»
ИНН 7701723201
107023, г.Москва, ул.Б.Семеновская 11, стр.12
(495) 542-7389
www.chertez.ru

